# Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Phenyläthylamin und n-Hexylamin.

Von der

**K. Technischen Hochschule zu München**

zur

**Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)**

genehmigte

## Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Wilhelm Moser**

aus **Würzburg.**

Referent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent: Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 1912.

ACAD. LUND. RAT. BIBL.

**Würzburg 1912.**

C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

*Meinen Eltern gewidmet!*

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Lipp ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Lipp für seine vielfache Anregung und Förderung, sowie Herrn Prof. Dr. Rohde für die jederzeit liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0050

# Einleitung.

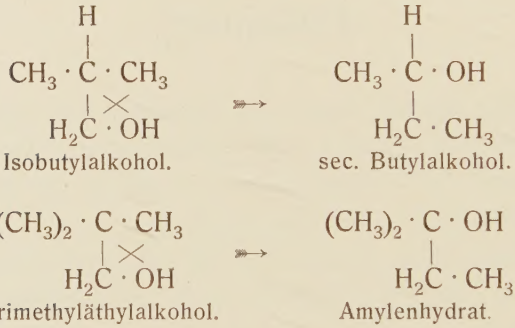
Eine häufig untersuchte Reaktion der primären, aliphatischen Amine ist die Zersetzung der wässrigen Lösungen ihrer salpetrigsauren Salze in der Wärme.

Hinsichtlich der niederen Glieder ist sie in letzter Zeit besonders eingehend von *Winkler*[1]) studiert worden. Derselbe kommt hiebei zu folgenden Ergebnissen:

Die salpetrigsauren primären, aliphatischen Amine mit normaler Kette zersetzen sich beim Erwärmen in wässriger Lösung in der Weise, dass zunächst unter Austritt von Stickstoff und Wasser der entsprechende Alkohol gebildet wird. Trägt dieser nicht schon an sich die Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom, das weniger hydrogenisiert ist als die benachbarten, so spaltet er zum Teil, unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, Wasser ab und lagert es dann wieder so an, dass dadurch ein Alkohol entsteht, der das Hydroxyl am nächstgelegenen, weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom trägt.

[1]) C. O. Winkler, Diss. München 1911, Techn. Hochschule.

Liegen Amine mit verzweigter Kette vor, so wird die Reaktion noch dadurch weiter kompliziert, dass sich der grösste Teil des primär gebildeten Alkohols unter Austausch der Hydroxyl- und einer Methylgruppe umlagert und ein Alkohol entsteht, der das Hydroxyl am nächstgelegenen, weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom hat:




Isobutylalkohol. sec. Butylalkohol.

β-Trimethyläthylalkohol. Amylenhydrat.

In allen Fällen geht ausserdem der gebildete Alkohol durch Abspaltung von Wasser zum Teil in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff über.

Auch über höhere primäre aliphatische Amine liegt eine Reihe von Arbeiten vor. Einerseits bezweckten aber die Forscher in diesen Fällen häufig nur die Gewinnung des primären Alkohols, so *Frentzel*[1]) die des n-Hexylalkohols, *Freund* und *Herrmann*[2]) die des ψ-Hexylalkohols, *Wohl* und *Berthold*[3]) die des β-Phenyläthylalkohols. Andererseits sind bei diesen Untersuchungen wohl bisweilen Produkte übersehen worden.

[1]) Frentzel B. $16_1$, 744.
[2]) Freund u. Herrmann B. $23_1$, 195.
[3]) Wohl und Berthold B. 43, 2184.

So erwähnen *Freund* und *Lentze*[1]) und ebenso *Freund* und *Eschert*[2]) als Umwandlungsprodukte von Trimethyläthylamin und Dimethyläthyl-äthylamin nur tertiäre Alkohole. Aus einem Nonylamin der Form

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot C_6H_{13} \\ \quad | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{array}$$

bekamen *Freund* und *Schönfeld*[3]) nur tertiären Alkohol und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. *Winkler* selbst endlich fand bei der Zersetzung des salpetrigsauren β-Phenyläthylamins von den nach seiner Ansicht zu erwartenden Produkten nur primären Alkohol.

Aus diesen Gründen schien es wünschenswert, die Einwirkung von salpetriger Säure auf höhere, primäre aliphatische und auf fettaromatische Amine noch weiter zu studieren, und ich habe zu diesem Zwecke auf Anregung des Herrn Prof. *Lipp* das β-Phenyläthylamin und das n-Hexylamin gewählt. Ausserdem aber habe ich Untersuchungen über die Kristallisierbarkeit der Nitrite dieser Amine vorgenommen, da sich über die Beständigkeit solcher Nitrite Widersprüche in der Literatur finden.

---

[1]) Freund u. Lentze B. $23_2$, 2868.
[2]) Freund u. Eschert B. $24_1$, 2152.
[3]) Freund u. Schönfeld B. $24_2$, 3359.

## I. Teil.

# Isolierung und Untersuchung der Nitrite.

*Theodor Curtius* hatte im Jahre 1888 festgestellt[1]) dass „eine wässrige Lösung gleicher Äquivalente von salzsaurem Methyl- oder Äthylamin und Natriumnitrit nach Verlauf eines vollen Jahres nicht die geringste Veränderung zeigte", woraus „hervorzugehen scheint, dass die Nitrite dieser Amidoverbindungen sogar in wässriger Lösung sehr beständig sein können."

Ferner war es ihm gelungen vom Benzylamin ein kristallisiertes Nitrit zu erhalten, dagegen konnte er das Äthylaminnitrit nur in Form einer syrupösen Masse gewinnen.

*Winkler* hat dann einige primäre Nitrite der aliphatischen Reihe, nämlich n- und iso-Propylamin- und n-Butylaminnitrit aus wässrigen Lösungen kristallisiert und rein erhalten. Deshalb war es interessant, auch in meinen Fällen zunächst die Nitrite selbst zu gewinnen.

### a) Nitrit des β-Phenyläthylamins.

Nach einer Angabe *Bambergers*[2]) soll das salpetrigsaure Phenyläthylamin sehr beständig sein. Er sagt

[1]) Curtius, J. pr. 38, 400.
[2]) Bamberger, A. 257, 19.

dort, dass es ein gut kristallisierendes Salz sei, welches — und darauf legt er besonderen Wert — ohne Gefahr irgendwelcher Zersetzung aus kochendem Wasser umkristallisiert werden könne.

Die von *Wohl* und *Berthold*[1]) durchgeführten Zersetzungen dieses Salzes, ebenso die Untersuchungen *Winklers* bestätigen aber *Bambergers* Behauptung nicht. Denn *Wohl* hatte beobachtet, dass eine bei 50—60° hergestellte Mischung wässriger Lösungen von schwefelsaurem Amin und Natriumnitrit schon bei dieser Temperatur unter Stickstoff- und Salpetrigsäureentwicklung sich selbst erwärmte und ein braunes Öl als Zersetzungsprodukt ergab, und *Winkler* konnte, allerdings erst bei 100°, das Gleiche feststellen. Es war also nötig, nochmals reines Nitrit darzustellen und diesen Widerspruch zu klären.

6,4 g salzsauren Salzes des Phenyläthylamins vom F.P. 217° wurden mit der berechneten Menge von reinstem Natriumnitrit *(Kahlbaum)* in der gerade nötigen Menge Wasser gelöst und dann im Vakuum verdunsten gelassen. Nach zwei Tagen war alles unter schwacher Gelbfärbung zu einer blättrigen Masse eingetrocknet. Diese wurde mit absolutem Alkohol digeriert und die gelbliche alkoholische Nitritlösung nach dem Abfiltrieren des Kochsalzes im Vakuum der Verdampfung überlassen. Es hinterblieben bräunliche, feinkristallinische Krusten, die teils nach salpetriger Säure, teils nach Styrol rochen. Auch war zu sehen, dass die Zersetzung im Innern der Massen geringer war als an

[1]) Wohl u. Berthold, B. 43, 2184.

der stark verfärbten Oberfläche. Die Ausbeute betrug 4,7 g rohes Nitrit.

Bei einigen Vorversuchen zeigte es sich, dass im Kleinen ein Umkristallisieren aus heissem Wasser unmöglich war, weil sich die angewandten geringen Mengen unter Braunfärbung und Aufschäumen vollständig zersetzten. Daraufhin wurde der Versuch mit 4 g Substanz unter Anwendung einer möglichst geringen Menge Wasser wiederholt. Hiebei zeigte sich schon in der Kälte eine Gasentwicklung, die sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade immer mehr steigerte. Als alles gelöst war, wurde filtriert und die Lösung in eine Kältemischung gestellt. Schon nach kurzer Zeit erschienen blättrige, gelbliche Kristalle, die nach kurzem Stehen abfiltriert wurden. Zusammen mit den geringen Mengen, die sich beim Stehen des Filtrates über Nacht noch ausgeschieden hatten, erhielt ich 0,2 g Nitrit.

Nur 5% des ursprünglichen Produktes waren also aus heissem Wasser umkristallisierbar, wodurch *Bambergers* Behauptung von der Beständigkeit des salpetrigsauren Phenyläthylamins widerlegt sein dürfte.

### b) Nitrit des n-Hexylamins.

Wie vorher wurde auch hier eine wässrige Lösung des salzsauren Amins (10 g) mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das Gemisch der Verdunstung im Vakuum überlassen. Unter geringer Gasentwicklung trocknete das Ganze zu einer gelblichen, wachsartigen Mischung von Nitrit und Kochsalz ein, welche mit absolutem Alkohol digeriert und vom Kochsalz abfiltriert wurde.

Die abermalige Verdampfung im Vakuum liess 10,6 g gelbes, wachsartiges Produkt zurück.

Dieses Nitrit ist eine sehr hygroskopische Masse, die an der Luft rasch zerfliesst und auch in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist. Alle Versuche, es daraus und aus heissem Wasser umzukristallisieren, misslangen wegen der Zersetzlichkeit und grossen Löslichkeit. In Petroläther und absolutem Äther ist es unlöslich. Leider wurde die Analyse des Nitrits zu spät gemacht, denn es erwies sich schon als zersetzt.

I. 0,3492 g Substanz ergaben bei 721 mm Druck und 29° 57,4 ccm N.

II. 0,3470 g Substanz lieferten bei 722 mm Druck und 28° 56,4 ccm N.

Berechnet auf $C_8H_{12}O_2N_2$: 18,92% N.

Gefunden: I. 16,99% N; II. 16,81%.

Dass aber noch reichliche Mengen von Nitrit vorhanden waren, bewiesen folgende qualitative Reaktionen:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure war eine starke $NO_2$-Entwicklung zu beobachten.
2. Mit Sulfanilsäure und Naphtylamin in schwefelsaurer Lösung gab es einen reichlichen roten Niederschlag.

Aus beiden Versuchen ist zu ersehen, dass sowohl das Phenyläthylamin, als auch das n-Hexylamin Nitrite bilden, welche bei Ausschluss jeder Erwärmung aus wässriger und alkoholischer Lösung ziemlich unzersetzt isoliert werden können. In der Wärme sind beide sehr leicht zersetzlich und daher aus heissem Wasser praktisch kaum umkristallisierbar.

## II. Teil.

# Zersetzung des salpetrigsauren β-Phenyl-äthylamins.

## A.

### Allgemeiner Gang der Untersuchungen.

Die von *Linnemann* [1]) erstmals angewandte und von allen anderen Forschern beibehaltene Methode der Umsetzung der salzsauren Amine mit einem Überschuss von Silbernitrit hatte *Winkler* aufgegeben. Er verwendete statt dessen berechnete Mengen reinsten Natriumnitrits in wässriger Lösung und nahm die Zersetzungen bei genau geregelter Temperatur im Ölbad vor. Auch für die Untersuchungen über Phenyläthylamin blieb er bei dieser Arbeitsweise und seine Ergebnisse zeigen, dass nichts gegen sie einzuwenden ist.

Deshalb wurde auch hier dieselbe Methode angewandt und eine

Apparatur

zusammengestellt, bei der, wie schon *Winkler* angegeben hat, die Zersetzungsprodukte nicht während der Reaktion abdestilliert, sondern durch einen aufsteigenden Kühler in kondensiertem Zustande wieder in das

[1]) Linnemann A. 161, 47.

Zersetzungsgefäss zurückgeführt wurden. Es liessen sich nämlich dadurch die beim Abdestillieren der Zersetzungsprodukte nötigen hohen Temperaturen vermeiden und man durfte annehmen, dass trotzdem bei genügend langer Erhitzung die Zersetzung völlig zu Ende geführt werden konnte.

Je nachdem es zweckmässig erschien, wurde die wässrige Lösung entweder der theoretischen Menge oder eines Überschusses von Natriumnitrit mit der Lösung des Aminsalzes vereinigt uud das Gemisch in einen geräumigen weithalsigen Rundkolben gegeben. In den Hals desselben war ein gasdicht schliessender, doppelt durchbohrter Kork eingepasst. Die eine Bohrung diente zur Aufnahme eines Thermometers, das in die Flüssigkeit eintauchte und die Kontrolle der Zersetzungstemperatur ermöglichen sollte, durch die andere ging das Kühlrohr eines langen aufsteigenden Kühlers. Nur bei der Zersetzung von salpetrigsaurem n-Hexylamin wurde noch an das obere Ende des Kühlers eine Sicherheitswaschflasche angeschlossen, die ihrerseits wieder mit einer Bromflasche in Verbindung stand. Der Rundkolben tauchte in ein Ölbad, dessen Temperatur ebenfalls durch ein Thermometer gemessen wurde.

War nun der Apparat dicht, so überliess ich die Reaktionsmischung über Nacht im Kolben sich selbst. Hiebei trat in keinem Falle eine praktisch irgendwie in Betracht kommende Zersetzung ein, noch war äusserlich eine Veränderung zu bemerken. Nur beim Phenyläthylamin konnte ein schwacher Geruch nach ungesättigtem Kohlenwasserstoff wahrgenommen werden. Der Kolben wurde dann langsam im Ölbade angewärmt

und die Temperatur bei Beginn der
Zersetzung,
das heisst beim Auftreten der ersten Gasbläschen festgestellt. Die Gasentwicklung steigerte sich langsam mit der Temperatur. Die Bildung von Reaktionsprodukten machte sich durch das Auftreten öliger Tropfen im Kühlrohr bemerkbar und auch hiebei wurde die Temperatur notiert. Das Zersetzungsmaximum lag in allen Fällen zwischen 95—100° (Temperatur im Kolbeninnern gemessen). Erhitzt wurde solange, als noch wesentliche Mengen Gas entwichen und zwar schwankte die Zersetzungsdauer zwischen 7 und 16 Stunden. Hiebei ist aber zu bemerken, dass, wie schon *Winkler* beobachtete, nicht etwa die Zersetzung plötzlich aufhört, sondern es wurde in allen Fällen gefunden, dass nach einem bestimmten Höhepunkt die Gasentwicklung ganz langsam abnahm. Wahrscheinlich beruht dies darauf, dass die Bildung der Aminnitrite sich nur allmählich in vollem Umfange vollzieht; denn es konnte stets unverändertes Amin nachgewiesen werden, welches wohl kaum an salpetrige Säure gebunden war. Es ist nämlich nach meinen Versuchen über die Beständigkeit der Nitrite in heissem Wasser nicht anzunehmen, dass sie eine so lange Erhitzungsdauer aushalten.

Nach beendeter Reaktion war im Kolben eine gelbe wässrige Flüssigkeit, auf der eine braune meist nach Kohlenwasserstoffen riechende Ölschicht schwamm. Die wässrige Lösung reagierte stets alkalisch.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte geschah im Allgemeinen folgendermassen: Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches im Ölbade wurde versucht

den jeweils zu erwartenden ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Hauptmenge der Alkohole direkt abzudestillieren. Denn es war anzunehmen, dass er flüchtiger ist, als die Alkohole und sich demzufolge ziemlich vollständig im Destillat befinden werde.

Aus dem Rückstande wurden die Alkohole meist durch Wasserdampfdestillation isoliert.

Der letze Rückstand enthielt dann das gebundene unveränderte Amin und die unorganische Substanz. In einigen Fällen wurde er zur Erkennung von sekundären Zersetzungen noch einer Destillation aus dem Ölbade unterworfen.

Das reine unorganische Salz entsprach selten den Werten, welche die Gleichungen

$$R \cdot NH_2 \cdot HCl + NaNO_2 = R \cdot NH_2 \cdot HNO_2 + NaCl$$

und

$$(R \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2NaNO_2 = 2R \cdot NH_2 \cdot HNO_2 + Na_2SO_4$$

für Kochsalz, bezw. Natriumsulfat verlangen. Es lag dies wohl an den Verlusten, die durch die verschiedenen Manipulationen bedingt waren.

# B.

## Spezieller Teil.

### 1. Darstellung des schwefelsauren und salzsauren Phenyläthylamins.

β-Phenyläthylamin ist früher sowohl von *Ladenburg*[1]), als auch von *Bamberger*[2]) durch Reduktion

[1]) Ladenburg, B. 19, 782.
[2]) Bamberger, A. 257, 19.

des Benzylcyanids mit Natrium und Alkohol dargestellt worden. Nähere Angaben finden sich aber erst später in den Arbeiten *Wohls*[1]) und *Winklers*.

*Wohl* gibt die theoretische Natriummenge zu dem in absolutem Alkohol gelösten Benzylcyanid und erhält 53,4% günstigste Ausbeute an rohem Aminsulfat. *Winkler* arbeitet mit zweierlei Versuchsanordnungen. Einerseits gibt er wie *Wohl* Natrium zum Cyanid und erhält so 44,6% Ausbeute an reinem Aminchlorhydrat. Andererseits lässt er Cyanid und Alkohol zum Natrium fliessen und gewinnt so 50,5% der Theorie an Chlorhydrat.

Da *Winkler* nach dem zweiten Verfahren bessere Ausbeuten erzielt hat, verfuhr ich ebenso und liess eine Lösung von 50 g Benzylcyanid in 500 g absolutem Alkohol rasch zu 120 g in nussgrosse Stücke geschnittenem Natrium fliessen. Das Natrium befand sich in einem Dreiliterkolben, der mit einem sehr langen schräggestellten Kühler und einem Tropftrichter verbunden war. Anfangs war die Reaktion sehr lebhaft, liess aber bald nach, sodass zur vollständigen Lösung des Natriums eine allmähliche Zugabe von weiteren 700 ccm Alkohol nötig waren. Ebenso wurde eine zweite Portion von 50 g Benzylcyanid verarbeitet.

Die so erhaltenen rötlich gefärbten Lösungen rochen, wie schon *Winkler* bemerkte, prachtvoll nach Teerosen und schieden beim Erkalten Nadeln von Natriumäthylat ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden sie solange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr alkalisch

[1]) Wohl und Berthold, B. 43, 2184.

war. Der zuerst übergehende Alkohol enthielt, wie beim Verdünnen mit Wasser bemerkt worden war, ein Öl, das offenbar nicht aus Amin bestand; denn es verschwand beim Neutralisieren der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure nicht. Zur Trennung von dem Nebenprodukt behandelte ich deshalb das neutralisierte Destillat nochmals mit Wasserdampf. Die zurückbleibende Aminsulfatlösung und die übrigen gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierten Destillate wurden dann vereinigt und abgedampft. In leicht bräunlich gefärbten Krusten schieden sich 59 g schwefelsaures Amin ab, d. i. 40,6% der Theorie. Da sich das Salz in absolutem Alkohol sehr schwer löste, musste auf das Umkristallisieren verzichtet werden. Durch die Behandlung damit war das Produkt weiss geworden und wog nunmehr 58 g.

Die Ursache der schlechten Ausbeute schien das vorhin erwähnte Öl zu sein. Um diesen Körper nun zu fassen, verdünnte ich das alkoholische Destillat, in welchem sich das Nebenprodukt befand, mit viel Wasser und ätherte die dabei entstehende milchige Flüssigkeit aus. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Äthers hinterblieb ein farbloses, nach Kohlenwasserstoff riechendes Öl. Beim Rektifizieren siedete die Hauptmenge (3 g) von 108—111°. Durch eine Angabe von *Bamberger* und *Lodter*[1]), wonach bei der Reduktion von Benzonitril mit Alkohol und Natrium als Reaktionsprodukte Benzylamin, Benzoësäure und Benzol entstanden waren, wurde ich auf den Gedanken geführt, dass hier Toluol vorliege.

[1]) Bamberger und Lodter, B. 20, 1709.

Diese Vermutung wurde sowohl durch den Siedepunkt, als auch die Analyse bestätigt.

0,3966 g Subst. ergaben 1,3209 g $CO_2$ u. 0,3106 g $H_2O$.

| Gef.: | | Ber. auf $C_7H_8$: | |
|---|---|---|---|
| 90,84% | C. | 91,24% | C. |
| 8,76% | H. | 8,76% | H. |

Zum endgültigen Beweis wurde noch der Versuch gemacht, den Körper in das 2.-4.-Dinitrotoluol vom F. P. 70,5° überzuführen. 0,6 g der Substanz wurden nach *Beilstein* und *Kuhlberg*[1]) mit der 10fachen Menge rauchender Salpetersäure versetzt, dann nach Zugabe der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und das Gemisch schliesslich in das mehrfache Volumen Schnee gegossen. Hiebei schied sich ein weisslich-gelber Niederschlag aus, der beim Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff hellgelbe Nadeln vom F. P. 70° lieferte.

Somit ist wirklich Toluol als Nebenprodukt der Reduktion entstanden.

Um die Ausbeute zu verbessern wurde bei einer zweiten Darstellung des Amins das weniger kräftig wirkende Verfahren angewandt, wobei das Natrium allmählich zum Cyanid gegeben wird. Eine Lösung von 50 g Benzylcyanid in 1200 g absolutem Alkohol wurde zum Sieden erhitzt und dazu nach Wegnahme des Wasserbades innerhalb einer halben Stunde 120 g Natrium in nussgrossen Stücken durch den Kühler gegeben. Eine zweite Portion Benzylcyanid wurde ebenso reduziert. Die nach dem Erkalten verdünnten Lösungen besassen wieder denselben Geruch nach Teerosen, der

[1]) Beilstein und Kuhlberg, A. 155, 13.

wahrscheinlich von der Mischung des Amins und Toluols herrührt. Die Verarbeitung der Reaktionsprodukte geschah wie im vorigen Fall, doch wurde das Amin statt in Schwefelsäure diesmal in Salzsäure aufgefangen. Beim Verdampfen schieden sich 62 g rohes Chlorhydrat ab (46,08%), woraus sich beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol 51 g reines Produkt vom F. P. 217° ergaben (39,07% der Theorie). Im alkoholischen Teil der Destillate fand sich abermals eine beträchtliche Menge Toluol. Das zweite Verfahren gibt somit bessere Ausbeuten, doch lässt sich auch hiebei eine zuweit gehende Reduktion nicht vermeiden.

## 2. Zersetzung des Nitrits in wässriger Lösung.

### a) Anwendung von schwefelsaurem Amin.

#### I. Versuch.

Bei der Zersetzung des Nitrits mit salzsaurem Salz als Ausgangsmaterial fand *Winkler* Störungen des glatten Prozesses durch chlorsubstituierte Körper und andere Nebenprodukte. *Wohl*[1]) hat aber andererseits, um den Phenyläthylalkohol zu erhalten, das schwefelsaure Salz mit Natriumnitrit umgesetzt. Es lag also nahe, die Feststellung des wirklichen Verlaufes der Reaktion, zu der *Winkler* nicht mehr gekommen war, zunächst mit dem schwefelsauren Salze vorzunehmen, welches voraussichtlich alle Störungen durch Nebenreaktion vermeiden lässt.

[1]) Wohl, B. 43. 2184.

### Ausgangsmaterial.

25 g rohes schwefelsaures Amin wurden mit 11,1 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser gelöst. Ein Überschuss von 10% über die berechnete Menge (10,1 g) war nötig, weil angenommen werden musste, dass eine gewisse wenn auch kleine Menge Ammonsulfat vorhanden war, welche mehr Nitrit verbraucht als die gleiche Menge Aminsalz.

### Zersetzungstemperaturen.

| Ölbad. | Kolbeninneres. | |
|---|---|---|
| 90° | 50° | Auftreten d. ersten Gasblasen. |
| 120° | 90° | Lebhafte Zersetzung u. Kondensation der ersten Tropfen im Kühler. |
| 125° | 99—101° | Zersetzungsmaximum, braune Öltropfen auf d. Flüssigkeit. |
| 130—140° | 100—101° | weiteres 7 stünd. Erhitzen. |

Die Flüssigkeit zeigte angenehmen, an Styrol erinnernden Geruch.

### Styrol.

Da etwaiges Styrol mit Wasserdampf leicht übergeht, wurden von der Flüssigkeitsmenge etwa 10 ccm abdestilliert. Auf dem milchigen Destillat, das wieder nach Styrol roch, schwammen einige farblose Öltropfen. Es wurde ausgeäthert und die getrocknete ätherische Lösung mit einem Tropfen Brom geschüttelt, der absorbiert wurde. Nach Zugabe eines geringen Bromüberschusses und Verjagen des Äthers blieb eine geringe Menge nadeliger Kristalle. Nach *Zinke*[1]) aus

[1]) Zinke, A. 216, 288.

80 %igem Alkohol umkristallisiert, ergaben sich kleine weisse Nadeln (0,4 g) vom F.P. 75°, welches der Schmelzpunkt des Styroldibromids $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot Br$ ist. Styrol ist demnach in sehr geringen Mengen aufgetreten.

Der im Reaktionsgefäss zurückgebliebene Teil der Zersetzungsprodukte wurde dreimal mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt, wobei das braune Öl in Lösung ging. (Ätherlösung A.) Die jetzt zurückgebliebene gelbe, wässrige Flüssigkeit wurde aus dem Ölbade bei 150—160° zur Trockne destilliert. Denn *Winkler* hatte beobachtet, dass eine Destillation bei dieser Temperatur noch eine bedeutende Menge Zersetzungsprodukte lieferte. Es ging ein gelbes trübes Destillat über, das zwar wie alle bei der Reaktion sich ergebenden Flüssigkeiten einen an Styrol erinnernden Geruch besass, doch nicht die reichlichen Mengen Öls enthielt, die *Winkler* beobachtete. Den Ätherauszug dieses Destillats will ich B nennen. Im Zersetzungskolben blieb ein bräunlich gefärbter fester Rückstand, der ebenfalls ausgeäthert wurde. (Ätherauszug C.) Nunmehr hinterblieben schwach gelb gefärbte Kristalle, die nach einem Versuch auf dem Platinblech zu schliessen, nur mehr Spuren organischer Substanz enthielten. Ihr Gewicht betrug 14 g und entsprach nicht den Berechnungen.

### Untersuchung der verschiedenen ätherischen Lösungen.

#### Ätherlösung A.

Mit geglühter Pottasche getrocknet, lieferte diese Ätherlösung nach dem Verjagen des Äthers 10 g

braunes Öl. (56 % Ausbeute an Alkohol.) Bei der Fraktionierung stieg das Thermometer zunächst gleichmässig von 80 bis 140°, wobei nur wenige Tropfen Äther übergingen. Dann schnellte es rasch bis auf 204°, von wo ab dann die Hauptmenge überdestillierte. Bei 240° entstanden bräunliche Dämpfe, die alkalisch reagierten. Ihr Geruch erinnerte an Ammoniak. Zurück blieben im Kölbchen geringe Mengen eines dickflüssigen, braunen und alkalischen Öls, die einstweilen zurückgestellt wurden. Durch wiederholtes Destillieren gelang es schliesslich zwei Fraktionen zu erhalten, die beide niedriger siedeten, als *Winklers* Alkohol. Während der letztere von 208 bis 217° überging, destillierte in meinem Fall

die 1. Fraktion (etwa 3 g) von 204—209°,

die 2. Fraktion (etwa 4 g) von 209—214°.

## Die Alkohole.

Beide Fraktionen waren farblose Öle von angenehmem Geruch. Nach den Siedepunkten lag ein Gemisch von Methylphenylkarbinol (S.P. 203,6°) und Phenyläthylalkohol (S.P. 219°) vor. Von beiden Alkoholen sind die Phenylurethane beschrieben, das des sekundären von *Klages* und *Allendorf*[1]), das des primären von *Walbaum*[2]). Es schien deshalb am günstigsten, zur Identifizierung diese zu benützen.

Angewendet wurden je 1 g der Alkohole und die entsprechenden Mengen Phenylisocyanat. Beim Zusammengeben trat kräftige Erwärmung und Gelb-

[1]) Klages und Allendorf, B. 31, 1003.
[2]) Walbaum, B. 33, (2) 2300.

färbung ein. Nach 24 Stunden waren die Gemische zu harten, gelbbraunen Kristallmassen erstarrt. Zunächst wurde aus beiden Produkten mit Ligroin das überschüssige Isocyanat durch mehrfaches Auswaschen in der Kälte entfernt. Gemäss einem Vorversuche waren nämlich beide Urethane in diesem Lösungsmittel schwer löslich. Es hinterblieben etwa 2 g weisse Kristalle, denen Diphenylharnstoff beigemengt sein konnte. Weitere Versuche zeigten, dass letzterer mit den Urethanen die Leichtlöslichkeit in Alkohol, Äther, warmem Ligroin und Petroläther, so wie die Unlöslichkeit in Wasser gemeinsam hat. Ausserdem ergab sich, dass die Produkte aus absolutem Alkohol und Ligroin, wie es *Klages* und *Allendorf* angaben, nicht gut umkristallisierbar waren; den sie kamen schlecht heraus und schmolzen unscharf. Deshalb wurden schliesslich die Urethane mehrmals aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Das Urethan der niederen Alkoholfraktion (S. P. 204—209°) lieferte als erstes Kristallisat weisse Nadeln mit einem unscharfen Schmelzpunkt bei etwa 74°. Erst beim dritten Umkristallisieren bekam ich einen scharf bei 80° schmelzenden Körper. Das Urethan der höheren Fraktion (S. P. 209—214°) lieferte von vornherein ein höher schmelzendes Produkt vom F. P. 83°. Nachdem es dreimal umkristallisiert war, schmolz es scharf bei 80°. Daraus ergibt sich, dass in beiden Fraktionen das Phenylurethan des Phenyläthylalkohols enthalten ist (F. P. 80°)

I. 0,0887 g Urethan ergab. 4,9 ccm N bei 729 mm u. 21°
II. 0,1798 g „ „ 9,5 „ N „ 729 „ „ 20,5°
Gef. I. 5,98% N Ber. auf $C_{15}H_{15}O_2N$: 5,81% N
II. 5,73% N

Ferner ergibt sich aus dem anfangs niedrigen Schmelzpunkt des Urethans der niederen Fraktion, dass hier wahrscheinlich noch ein anderer Körper vorhanden ist, der den Schmelzpunkt beeinflusst. Da dieser sich in den Mutterlaugen angereichert haben musste, wurden sie sämtlich gesammelt und verdampft. Der Rückstand schmolz unscharf bei 70° und es konnten aus ihm durch Umkristallisieren ausser dem Urethan des primären Alkohols nur ganz geringe Mengen eines unscharf bei 70° schmelzenden Körpers erhalten werden.

Hierauf stellte ich auf gleiche Weise nochmals aus einem Teil der niederen Fraktion ein Urethan dar. Durch Umkristallisieren ergab sich in der Hauptmenge ein Körper vom F. P. 80° und aus der Mutterlauge ein solcher mit dem F. P. 72°. Letzteres Produkt war nach Schmelzpunkt und Analyse ein Gemisch der Urethane beider Alkohole.

0,0662 g Substanz ergab. 3,6 ccm N bei 724 mm u. 21°
Gef. 5,86% N Ber. auf. $C_{15}H_{15}O_2N$: 5,81% N

Auch die Analysen der Alkohole selbst bestätigen die Annahme, dass ein Gemisch vorliegt.

Fraktion 204—209°:

I. 0,1977 g Subst. ergab. 0,5677 g $CO_2$ u. 0,1469 g $H_2O$
II. 0,1913 „ „ „ 0,5498 „ „ „ 0,1428 „ „
Gef. I. 78,31% C. II. 78,38% C. Ber. auf $C_8H_{10}O$: 78,64
8,31% H. 8,35% H. 8,25

Fraktion 209—214°:

I. 0,2982 g Subst. lief. 0,8564 g $CO_2$ u. 0,2206 g $H_2O$
II. 0,2651 „ „ „ 0,7625 „ „ „ 0,1947 „ „
Gef. I. 78,32% C. II. 78,44%. Ber. auf $C_8H_{10}O$: 78,64% C
8,27% H. 8,21%. 8,25% H

Der Destillationsrückstand der Alkohole, der bei der Rektifizierung geblieben war, enthielt voraussichtlich freies Amin. Um dasselbe zu gewinnen, wurde er mit Äther aus dem Kolben herausgelöst und mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die saure Lösung gab aber beim Verdampfen nur Spuren festen Rückstands. Aus der ätherischen Lösung liessen sich nach dem Waschen und Trocknen, sowie dem Verjagen des Äthers etwa 0,5 g braunes Öl isolieren. Dies wurde vorsichtig destilliert und, obwohl es vorher neutral reagierte, entwickelten sich wieder basische Dämpfe, nachdem bis 220° wenige Tropfen übergegangen waren. Im Kühlrohr des Fraktionskölbchens sah man deutlich gelbe Kristalle. Leider waren die Mengen der erhaltenen Körper für eine weitere Untersuchung zu geringfügig.

Ätherlösung B. (vgl. S. 24.)

Nach Verjagen des Äthers hinterblieb 1,5 g gelbes Öl. Eine sekundäre Zersetzung hat also nicht stattgefunden oder wenigstens nur in geringem Masse. Bei der Rektifizierung destillierte 1 g des Produktes von 200—209° über unter Zurücklassung einer geringen Menge braunen Öls und Entwicklung basischer Dämpfe. Es bestand demnach seiner Hauptmenge nach aus Phenyläthylalkohol.

Ätherlösung C.

Der Ätherauszug der unorganischen Substanz gab nur ein paar Tropfen braunes Öl.

**II. Versuch.**

Ausgangsmaterial.

30 g Aminsulfat und 13 g Natriumnitrit gelöst in 300 g Wasser.

Zersetzungstemperaturen.

Wie beim I. Versuch.

Das Reaktionsgemisch roch deutlich nach Styrol.

Styrol.

Wie vorhin wurden etwa 10 ccm direkt aus dem Zersetzungsgefäss abdestilliert. Aus dem milchigen Destillat wurde wiederum (etwa 0,5 g) bei 75° schmelzendes Styroldibromid erhalten.

Hierauf wurden die Alkohole mittels Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch übergetrieben und das Destillat mit reinem Äther dreimal ausgeschüttelt. (Ätherlösung A.) Die rückständige gelbe wässrige Lösung wurde, obwohl beim I. Versuch keine sekundäre Reaktion beobachtet worden war, der Kontrolle halber wieder aus dem Ölbade bei 160° zur Trockne destilliert. Das Destillat enthielt keine Ölabscheidung, sondern war nur trübe, dennoch wurde es ausgeäthert. (Ätherlösung B.) Der braune feste Rückstand wurde nach einer Ätherextraktion (Ätherlösung C.) fast farblos und durch Kochen mit absolutem Alkohol rein weiss. Er war frei von organischer Substanz. Sein Gewicht betrug 17,6 g, was auf Verluste an unorganischem Salz hinweist. Der Verdunstungsrückstand des Alkohols bestand nur aus wenigen Tropfen braunen Öls.

Ätherlösung A.

Aus der mit geglühter Pottasche getrockneten ätherischen Lösung der Alkohole liessen sich 10 g leicht gelb gefärbten Öls isolieren.

Bei der Rektifizierung ergab sich wieder nur ein geringer ätherischer Vorlauf. Ziemlich schnell stieg

dann das Thermometer auf 202° und bis 220° destillierte fast alles über. Hierauf entwickelten sich braune basische Dämpfe. Nachdem sofort die Destillation unterbrochen war, blieb eine ganz geringe Menge braunen Öls im Kölbchen zurück. Durch sorgfältiges Fraktionieren gelang es zwei Fraktionen zu erhalten, deren erste, etwa 1,5 g, von 204—208° und deren zweite, etwa 6 g, von 208—214° siedete.

Da wahrscheinlich aller sekundärer Alkohol in der niederen Fraktion enthalten war, wurde zunächst nur aus ihr ein Urethan hergestellt. Die Gesamtmenge des von 204—208° übergehenden Alkohols erstarrte, mit der berechneten Menge Phenylisocyanat versetzt, nach 24 Stunden. Durch Behandlung mit Ligroin und Kristallisation aus verdünntem Alkohol wurden 2 g weisse Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt scharf und konstant bei 70° lag. Um aus diesem Gemisch der Urethane das Derivat des Methylphenylkarbinols isolieren zu können, war es nötig, sich diesen sekundären Alkohol und sein Urethan erst herzustellen. Standen dann beide Urethane zur Verfügung, so konnte jedes für sich studiert werden. Die Darstellung des Methylphenylkarbinols nahm ich nach den Angaben von *Klages* und *Allendorf*[1]) vor.

30 g Acetophenon wurden in 300 g absolutem Alkohol gelöst und bei Siedehitze rasch 30 g Natrium in Stücken durch das Kühlrohr eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, das Alkali durch Einleiten von Kohlensäure etwas abgestumpft und dann der Äthylalkohol mit Hempel-

[1]) Klages und Allendorf, B. 31, 1003.

aufsatz abdestilliert. Hierauf behandelte ich das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf und erhielt ein Destillat, auf welchem ein farbloses Öl schwamm. Dieses Öl wurde ausgeäthert und lieferte 15 g von 197—199° siedendes Methylphenylkarbinol, was einer Ausbeute von 42,85% der Theorie entspricht. Das nach der schon erwähnten Methode hergestellte Phenylurethan dieses Alkohols ergab, aus wässrigem Äthylalkohol umkristallisiert, weisse Nadeln vom F. P. 94°.

Beim Vergleichen der Urethane unter dem Mikroskop zeigte sich nun:

1. das Urethan des Phenyläthylalkohols — erhalten beim I. Versuch — kristallisiert in langen, schmalen Nadeln;
2. das Urethan des Methylphenylkarbinols in breiten, kurzen und schräg abgeschnittenen Prismen;
3. das Urethan vom F. P. 70° aus der niederen Fraktion in zwei Formen: lange Nadeln und daneben in geringer Menge auch die erwähnten kurzen, schräg abgeschnittenen Prismen.

Letzteres Urethan ist also offenbar ein Gemisch der beiden andern.

Da ich zur Ermittelung der Kristallisationsbedingungen nur wenig Urethan des primären Alkohols zur Verfügung hatte, so beschränkte ich mich darauf, zu untersuchen, wie sich eine künstliche Mischung beider Urethane gegen wässrigen Alkohol verhält. Hiebei konnte ich kein einheitlich schmelzendes Produkt bekommen, sondern immer nur Gemische. Trotzdem wurde mit dem Urethan vom F. P. 70° derselbe Versuch vorgenommen und dieser verlief folgendermassen:

Durch fortgesetztes Umkristallisieren erhielt ich ausschliesslich bei ca. 80° schmelzende Produkte, dann sammelte ich die Mutterlaugen der verschiedenen Operationen, verdampfte sie und kristallisierte den Rückstand um. Hiebei erhielt ich wenige Kristalle vom Schmelzpunkt 94°. Damit war das Urethan des sekundären Alkohols zwar nicht quantitativ isoliert, aber doch wenigstens nachgewiesen. Aus der Mutterlauge konnte nichts mehr davon erhalten werden.

Ein auf die bekannte Weise hergestelltes Urethan der höheren Fraktion besass nach mehrmaligem Umkristallisieren den F. P. 80°. Aus den gesammelten und verdampften Mutterlaugen wurden nach einmaligem Umkristallisieren ebenfalls geringe Mengen bei 94° schmelzender Kristalle erhalten. Auch in dieser Alkoholfraktion befindet sich somit Methylphenylkarbinol.

Ätherlösung B. (vgl. S. 29.)

Hieraus liessen sich geringe Mengen gelben Öls isolieren, die beim Fraktionieren 0,4 g eines gelben Destillats vom S. P. 200—220° lieferten. Unter Entwicklung basischer Dämpfe hinterblieb wenig braunes Öl. Aus dem Destillat wurde ein bei 80° schmelzendes Urethan erhalten.

Ätherlösung C.

Der Ätherauszug der unorganischen Substanz enthielt mehr Öl und gab beim Fraktionieren etwa 0,4 g Destillat vom S. P. 200—220° sowie 0,6 g eines braunen, dickflüssigen, alkalischen Rückstands. Nachdem das Destillat durch das Urethan als primärer Alkohol festgestellt war, wurde der alkalische Rückstand mit Äther aus dem Fraktionskölbchen herausgelöst. Nach dem Wegschaffen der Base mittels

Salzsäure und dem Verjagen des Äthers aus der mit Wasser peinlich gewaschenen und getrockneten Lösung blieb ein Öl zurück, welches beim Erhitzen sofort basische Dämpfe lieferte. Die saure Lösung hinterliess beim Verdampfen nur Spuren eines festen braunen Rückstandes.

Somit waren aus Phenyläthylamin folgende Zersetzungsprodukte erhalten worden: Phenyläthylalkohol, Methylphenylkarbinol und Styrol, die beiden letzteren aber nur in sehr geringen Mengen. Die Alkohole entsprachen einer Ausbeute von 55—56% der Theorie. Ausserdem waren noch kleine Mengen von Nebenprodukten aufgetreten, welche neutral reagierten, sich in der Hitze unter Abgabe basischer Dämpfe zersetzten und mit Wasserdampf nicht überdestillierten.

### b) Anwendung von salzsaurem Amin.

Durchaus nicht so glatt geht die Zersetzung bei Anwendung des salzsauren Salzes. Beim Fraktionieren des durch Ausäthern der Reaktionsprodukte erhaltenen Öls fand *Winkler* erstens nur den primären Alkohol und zweitens ein festes ätherunlösliches Produkt, das sich als salzsaures Diphenyläthylamin

$$(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH \cdot HCl$$

erwies. Ferner bekam er beim Abdestillieren des ausgeätherten Reaktionsproduktes zur Trockne eine reichliche Menge Öls, das beim Versuche es zu destillieren, salzsaures Imin und geringe Mengen von Styrol lieferte. Im Ätherauszug der unorganischen Substanz war nach Wegschaffen der Base ein chlorhaltiger Körper enthalten, den *Winkler* zuerst für Chloräthyl-

benzol $C_6H_5CHCl \cdot CH_3$ hielt, welcher sich aber durchaus nicht als solches fassen liess.

Meine Aufgabe, den Verlauf dieser Reaktion aufzuklären, fasste ich nun nicht in dem Sinne auf, dass ich die Untersuchungsweise *Winklers* genau nachahmen müsste. Vielmehr richtete ich meine Untersuchungen so ein, dass im Gegensatz zu *Winklers* Methode eine sekundäre Einwirkung primär entstandener Körper untereinander möglichst vermieden wurde.

Ausgangsmaterial: 30 g Aminchlorhydrat und 13,15 g Natriumnitrit (berechnete Menge) gelöst in 300 g Wasser.

Zersetzungstemperaturen: Wie bei den Versuchen mit schwefelsaurem Salz.

Gleich zu Beginn der Zersetzung wurde beobachtet, dass ein scharfriechendes, alkalisch reagierendes Gas entwich. Es wurde sofort in verdünnte Salzsäure eingeleitet, mit der es weisse Nebel gab. Nach Beendigung des Erhitzens wurde die saure Lösung verdampft, wobei sie einen festen, weissen Rückstand hinterliess. Dieser rauchte beim Glühen auf dem Platinbleche ohne Verfärbung und ohne zu schmelzen weg. Mit Platinchlorid gab er gelbe, deutlich oktaëdrische Kristalle. Trotz der Anwendung von reinem salzsauren Salz spaltet sich also Ammoniak während der Zersetzung ab.

In der Annahme, dass Styrol und die hier in Betracht kommenden Chlorsubstitutionsprodukte zuerst übergehen würden, destillierte ich von dem angenehm aber nicht nach Styrol riechenden Reaktionsprodukt direkt 20 ccm ab. Auf dem Destillat schwammen auffällig viele farblose Öltropfen. (Destillat A.)

Die im Zersetzungskolben zurückgebliebene Hauptmenge der Produkte wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das Destillat enthielt viel farbloses Öl. (Destillat B.)

Der Rückstand dieser Destillation, welcher unverändertes Amin und unorganisches Salz enthielt, wurde nicht untersucht, da bei den früheren Versuchen keine Produkte von Wichtigkeit in ihm zu finden gewesen waren. Tatsächlich wurden dadurch die Ausbeuten an Alkohol nur wenig geringer, als sonst. Es bestätigt dies also die Vermutung, dass bemerkenswerte Mengen von organischer Substanz darin nicht enthalten sind.

### Destillat A.

Die Ätherextraktion ergab 1,5 g farbloses Öl mit einem scharfen Geruch, der bisher noch nicht beobachtet worden war. Nach einer Prüfung mit Ätzkalk war es deutlich chlorhaltig.

Zu 0,5 g der Substanz liess ich ätherische Bromlösung zutropfen. Langsam entfärbte sich das Gemisch, bis ein geringer Überschuss Gelbfärbung hervorrief. Während dessen waren einige Blättchen eines Niederschlags ausgefallen, die abfiltriert wurden. Sie schmolzen unter Zersetzung bei 250°. Es ist möglich, dass sie aus salzsaurem Diphenyläthylamin bestanden, welches bei 265° schmilzt. Die Menge war zu gering, um sie näher zu untersuchen.

Die ätherische Lösung wurde im Vakuum der langsamen Verdunstung überlassen. Hiebei kristallisierte eine geringe Menge farbloser Nadeln aus, die sich auch beim Abkühlen in einer Kältemischung auf

— 15° nicht vermehrten. Sie schmolzen nach dem Abpressen bei 74°, waren also Styroldibromid. ω-Chlorstyrol, das nach *Biltz*[1]) sehr leicht Brom addiert unter Bildung von Phenylchlordibromäthan

$$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHClBr,$$

eines festen bei 32° schmelzenden Körpers, war nicht nachweisbar.

In dem Rest des gleichzeitig Styrol und Chlorverbindungen enthaltenden Produktes wurden nun die letzteren zu identifizieren versucht.

Da das Produkt aus einer ätherischen Lösung stammte, konnte es keine salzsaure Base enthalten. Sein Geruch schien auf das chlorsubstituierte Styrol zu deuten, aber das Vorhandensein dieses Körpers war nach den Ergebnissen der Bromierung unwahrscheinlich. Auch schien es nicht recht begreiflich, wie das Chlor der Salzsäure aus dem Aminsalz mit Styrol das auf ganz anderem Wege entstehende ω-Chlorstyrol bilden sollte. Chloräthylbenzol, das auch *Winkler* sich hiebei gedacht hatte, war dagegen viel wahrscheinlicher. Jederzeit konnte es sich aus dem bei der Reaktion auftretenden Methylphenylkarbinol und aus der Salzsäure bilden nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3 + HCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3 + H_2O.$$

Um es kennen zu lernen, stellte ich es auf diesem Wege nach der alten Vorschrift *Englers*[2]) her.

10 g Methylphenylkarbinol wurden mit viel festem Chlorcalcium versetzt und dann gut getrocknetes Salz-

[1]) Biltz, A. 296, 266 ff.
[2]) Engler, B. 7, 1127.

säuregas unter Eiskühlung etwa $^1/_4$ Stunde lang eingeleitet. Im Reaktionsprodukt waren zwei Schichten bemerkbar, deren untere mit mehr Chlorcalcium ganz entfernt werden konnte, worauf eine braune Flüssigkeit zurückblieb. Sie wurde über Nacht stehen gelassen, dann zuerst mit Natronlauge und hierauf mit Wasser gewaschen, sodann ausgeäthert und diese Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verjagen der Äthers wurde sie einer Destillation im Vakuum unterzogen, wobei fast alles (9 g) zwischen 74 und 78° bei 14 mm Druck überging. Es war ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, das leichter flüssig war, als wie der Alkohol. Sein Geruch erinnerte sehr an den des Zersetzungsproduktes. Vorsichtig bei gewöhnlichem Druck destilliert ging bei einem kleinen Versuche alles von 185—195° unter Stossen und Salzsäureentwicklung über. Das gewaschene Destillat absorbierte deutlich Brom. Alles entsprach also der Annahme, dass wirklich Chloräthylbenzol vorliege, denn es sollte sich nach *Engler* gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5CHCl \cdot CH_3 - HCl \rightarrowtail C_6H_5 \cdot CH = CH_2$$

in der Hitze zersetzen.

Um zu sehen, ob sich durch Erhitzen des Äthylchlorbenzols in ätherischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd ein chlorfreies Produkt, bezw. der entsprechende sekundäre Alkohol würde herstellen lassen, wurden 2 g des synthetischen Chloräthylbenzols in Äther gelöst und dazu 4 g frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd gegeben. Sofort trat Hellfärbung des Oxydes ein, die sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade noch verstärkte. Doch war noch nicht alles Chlor heraus-

genommen, weil nach dem Abfiltrieren und dem Verjagen des Äthers das hinterbleibende farblose Öl mit Natrium noch einen Chlorgehalt erkennen liess. Es wurde deshalb der Versuch mit frischem Silberoxyd wiederholt. Daraufhin war die Entchlorung vollständig. Dass wirklich der sekundäre Alkohol gebildet worden war, zeigte einerseits eine Siedepunktsbestimmung nach *Siwoloboff*[1]), wobei das Öl bei 201° siedete, andererseits das daraus hergestellte Phenylurethan mit dem F. P. 94°.

Jetzt konnte man unter den gleichen Bedingungen aus dem Zersetzungsprodukt des Phenyläthylamins das Chlor zu entfernen versuchen. Die Substanz wog 1 g und wurde in Äther gelöst, mit 2 g feuchtem Silberoxyd zunächst 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Da sich hiebei kein Chlorsilber gebildet hatte, wurde mit neuem Silberoxyd nochmals 4 Stunden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Aber auch jetzt hatte sich keine Spur von Chlorsilber gebildet und das vom Äther getrennte farblose Öl war ebenso stark chlorhaltig, wie zu Anfang. Bei einem Versuche, eine Entchlorung durch Erhitzen mit frischem Silberoxyd im Rohr zu erreichen, ging die Substanz leider verloren.

Destillat B. (vgl. S. 35.)

Aus der getrockneten Lösung liessen sich 11 g leichtgefärbtes Öl isolieren. (53,8% Ausbeute an alkoholischem Produkt.) Zur Abtrennung flüchtiger Chlorprodukte schien es günstig, mit diesem Körper

[1]) Siwoloboff, B. 19, 795.

eine neue Wasserdampfdestillation vorzunehmen. Es wurden nur 10 ccm Destillat aufgefangen und der Prozess dann unterbrochen. So entstanden zwei Fraktionen, wobei im Destillate ($B_I$) voraussichtlich die Chlorprodukte und im Rückstande ($B_{II}$) die Alkohole sich befanden.

$B_I$.

Durch Ausäthern konnten 3 g Öl erhalten werden, das den schon früher erwähnten scharfen aromatischen Geruch besass. Eine Chlorprobe zeigte wieder starken Chlorgehalt an. Trotz der kleinen Menge wurde dann der Körper einer Vakuumdestillation unterworfen. Unter 15 mm Druck begann die Destillation bei 78° und wurde, um so die leichter flüchtigen Produkte zu erhalten, bei 88° unterbrochen. Die Menge des erhaltenen Destillats betrug 1,5 g und des höher siedenden Rückstands etwa 0,5 g. Letzterer wurde mit $B_{II}$ vereinigt.

Diese (1,5 g) Substanz war zum Nachweis der chlorhaltigen Nebenprodukte sehr geeignet. Gelang es, mit Silberoxyd alles Chlor zu entfernen und nur Alkohole nachzuweisen, so war damit die Gegenwart des chlorsubstituierten Äthylbenzols festgestellt. Trat andererseits Aufnahme von Brom ein, so lag substituiertes Styrol vor. Es wurde also zunächst der Körper mit 3 g Silberoxyd und 10 ccm Wasser im geschlossenen Rohr während 4 Stunden auf 100° erwärmt. Hiebei entstand aber nur ein schöner Silberspiegel, ohne dass ein Abnehmen des Chlorgehalts zu beobachten gewesen wäre. Das sprach gegen Chloräthylbenzol.

Eine Bromierung der von Silber befreiten Substanz verlief aber ebenso resultatlos, es wurde kein

Brom aufgenommen und im Kältegemisch schied sich kein fester Körper ab.

B II. (Die Alkohole).

Aus diesem Ätherauszug wurden 7 g Öl erhalten, welches bei der Fraktionierung fast ganz von 204—215° überging und sich wie alle entsprechenden früher erhaltenen Produkte verhielt. Das Destillat konnte in zwei Fraktionen geteilt werden: 1,2 g siedeten von 204—207°, der weitaus grössere Teil aber von 207—215°.

Wie immer wurde angenommen, dass in der niederen Fraktion der sekundäre Alkohol angereichert ist. Ich gab sie deshalb mit einer Lösung von 1,1 g Natriumbichromat in 10 ccm Wasser zusammen und trug in der Kälte 6 g Schwefelsäure 1:5 ein. Das Oxydationsgemisch war so gewählt, dass nur 1 Atom Sauerstoff zur Einwirkung kam. Etwa eine halbe Stunde wurde zum Sieden erhitzt und dann durch das nach Estern riechende Gemisch Wasserdampf getrieben, solange noch Öl überging. Die ätherische Lösung dieses Destillats schüttelte ich dann zur Bindung von Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COH$ mit Natriumbisulfitlösung durch. Nachdem dies geschehen, wurde die zurückbleibende Ätherflüssigkeit mit Wasser gewaschen, getrocknet und vorsichtig verdunsten gelassen. Der Rückstand hatte den charakteristischen Geruch des Acetophenons und wog etwa 0,4 g. Nach der Vorschrift *Thieles* [1]) wurde davon ein Semikarbazon hergestellt, welches aus heissem Alkohol umkristallisiert, eine geringe Menge weisser Blättchen vom F. P.

[1]) bei Baeyer, B. 27 (2), 1918.

198—199° lieferte. Letzterer ist nach *Borsche*[1]) der Schmelzpunkt des Acetophenonsemicarbazons. Die Natriumbisulfitlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zersetzt und ausgeäthert. Der nur geringfügige Rückstand des Äthers hatte den charakteristischen Geruch nach Phenylacetaldehyd.

Die von *Winkler* beobachteten Störungen der Reaktion bei Anwendung von salzsaurem Salz lassen sich somit beschränken, wenn man vor Untersuchung der Hauptprodukte die immer auftretenden chlorhaltigen Körper soweit als möglich entfernt. Es ist dann leicht nachweisbar, dass ausser Phenyläthylalkohol auch geringe Mengen von Methylphenylcarbinol und Styrol entstehen.

Welche Körper in den Nebenprodukten vorliegen, konnte nicht festgestellt werden. Sicher ist nur, dass chlorsubstituierte Substanzen entstehen, die aber nicht in Mengen auftreten, welche ihren Nachweis ermöglichen. Auffällig ist ferner, dass bei der Zersetzung Ammoniak abgespalten wird.

[1]) Borsche, B. 34 (3), 4301.

## III. Teil.

# Zersetzung des salpetrigsauren n-Hexylamins.

### 1. Darstellung des salzsauren und schwefelsauren Salzes.

#### a) Ausgangsmaterial.

*Frentzel*[1]) benützte zur Darstellung des Heptylamids $C_6H_{13} \cdot CONH_2$ die Methode *Hofmanns*[2]). Das Erhitzen des Säureammonsalzes im Rohr ist aber bei grösseren Quantitäten nicht bequem, denn für 50 g Amid sind etwa drei Röhren nötig, deren Erhitzung im Schiessofen sehr zeitraubend ist. Ausserdem beträgt die Ausbeute des Verfahrens nur 70% der Theorie.

*Aschan*[3]) hat dagegen eine Methode der Darstellung höherer Säureamide ausgearbeitet, die namentlich für grössere Mengen Materials sehr viele Vorteile bietet und noch dazu höhere Ausbeuten erzielen lässt. Sie beruht darauf, dass die Säure mit Phosphortrichlorid nach der Gleichung:

$$3\,R \cdot COOH + PCl_3 = 3\,R \cdot COCl + P(OH)_3$$

[1]) Frentzel, B. 16 (1) 744.
[2]) Hofmann, B. 15 (1) 983.
[3]) Aschan, B. 31, 2348.

in das Säurechlorid übergeführt und daraus durch konzentriertes Ammoniak das Säureamid erhalten wird:

$$R \cdot COCl + NH_3 = R \cdot CONH_2 + HCl.$$

Um über beide Arbeitsweisen informiert zu sein, führte ich zuerst einen Versuch nach *Hofmann* durch, modifizierte ihn aber, da ich grössere Mengen Säure anwendete, insofern, als ich das Erhitzen des Ammonsalzes im Autoklaven vornahm. Das aus 50 g Heptylsäure hergestellte Ammoniaksalz wurde, weil der Autoklav mittels Ölbad nicht auf 250° erhitzt werden konnte, statt dessen die doppelte Zeit (9 Stunden) auf 200—210° erhitzt. Das so erhaltene gelblich gefärbte blättrige Amid gab, aus Alkohol umkristallisiert, 31 g weisse, eigentümlich talgartig riechende Blättchen vom F.P. 94° (nach *Hofmann* 95°). Die Ausbeute betrug somit 62% der Theorie.

Hierauf nahm ich einen Versuch nach *Aschan* vor: In einem Rundkolben wurden 50 g Heptylsäure und 25 g Phosphortrichlorid (berechnet 17,6 g) gegeben und auf dem Wasserbade erhitzt, bis die untere Schicht von phosphoriger Säure nicht mehr grösser wurde. Nach Vorschrift stellte ich dann die Reaktionsflüssigkeit in eine Kältemischung, um die phosphorige Säure zähflüssig zu machen und so das Chlorid besser von ihr abgiessen zu können. Letzteres wurde hierauf aus einem Tropftrichter sofort in 500 g eisgekühlte 33-prozentige Ammoniaklösung tropfen gelassen und zwar unter kräftigem Rühren und in so langsamem Tempo, dass fast kein Salmiaknebel auftrat. Der ausgefallene weisse Niederschlag blieb über Nacht im Ammoniak stehen. Dann wurde er nach dem Abfiltrieren luft-

trocken aus Alkohol umkristallisiert, wobei sich 44 g blättrige weisse Kristalle vom F. P. 95° ergaben.

Da dieses Resultat einer Ausbeute von 88% entsprach, wurde *Aschans* Methode beibehalten und alles Heptylamid danach hergestellt. Die durchschnittliche Ausbeute betrug 84% der Theorie.

### b) Hexylamin.

*A. W. Hofmann* [1]) war der erste, der n-Hexylamin in günstiger Ausbeute bekam. *Frentzel* [2]) benützte *Hofmanns* Methode, gibt aber keine Ausbeuten an.

Es war aber schon von anderen Fällen her bekannt, dass die Behandlung der Amide mit Brom und Kalilauge namentlich bei höheren Gliedern durch Nitrilbildung mehr oder weniger grosse Verluste ergibt. Ausserdem benötigt die Methode *Hofmanns*, wenn man gute Ausbeuten erzielen will, ein sehr peinliches Einhalten der Vorschriften, ja geradezu ein Einarbeiten auf den einzelnen Fall. Besonders *Winkler* machte in dieser Beziehung schlechte Erfahrungen: Während *Hofmann* [3]) für Propyl- und Isopropylamin 80—90% bezw. 60—70% Ausbeuten angibt, konnte ersterer nur 38 und 39% bekommen. Wenn also dort die Ausbeuten so wenig günstige Zahlen erreichten, so konnte angenommen werden, dass nach den allgemeinen Erfahrungen erst recht für Hexylamin kein besseres Resultat in Aussicht stand.

All diese Nachteile veranlassten, wie schon oft, so auch hier, eine Umgehung der Methode *Hofmanns*.

---

[1]) Hofmann, B. 15 (1), 771.
[2]) Frentzel, B. 16 (1), 744.
[3]) Hofmann, B. 15 (1), 768.

*Lengfeld* und *Stieglitz* [1]) fanden, dass die Säurebromamide in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat die *Beckmann*'sche Umlagerung erfahren und die Urethane der Amide bilden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R\cdot CO \\ | \\ Br\cdot NH \end{matrix} + NaOCH_3 \rightarrowtail \begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ R\cdot NH \end{matrix} + NaBr$$

Auf dieser Beobachtung fussend, gelang es einige Jahre später *Elizabeth Jeffreys* [2]) bequem und in guten Ausbeuten aus Palmitinsäureamid das Pentadecylamin zu erhalten. Sie konnte zwar nicht das Bromamid isolieren, wohl aber das entsprechende Urethan

$$C_{15}H_{31}NHCOOCH_3,$$

das sie dann zum Amin verseifte.

Durch Anwendung dieser Versuche auf das Heptylamid wurde eine Darstellungsmethode ausgearbeitet, die auch ohne besonders peinliches Arbeiten immer gute Erfolge erzielen lässt. Man verfährt hiebei folgendermassen:

39 g Heptylamid werden in Methylalkohol gelöst und zusammen mit einer methylalkoholischen Lösung von 13,8 g Natrium in einen Rundkolben gegeben, an den ein gutwirkender Kühler und ein Tropftrichter angeschlossen ist. Zu dieser Mischung werden 48 g Brom zugetropft, wobei durch Eintauchen des Kolbens in Wasser die kräftige Reaktion gedämpft werden muss. Nachdem man etwa eine Viertelstunde zur völligen Beendigung des Prozesses auf dem Wasser-

[1]) Lengfeld und Stieglitz, Am. J. 15, 504; 16, 370; 18, 751.
[2]) E. Jeffreys, B. 30 (1) 898.

bade erhitzt hat, destilliert man mittels Aufsatz den Alkohol ab. Dann versetzt man zur Lösung der Bromsalze den Rückstand mit Wasser und äthert das hiebei sich abscheidende Urethan aus. Aus der Ätherlösung, die durch einen geringen Bromüberschuss rötlich gefärbt ist, erhält man ca. 55 g rötliches öliges Rohprodukt. Letzteres wird zur Verseifung langsam unter Umschütteln in die vier- bis fünffache Menge eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Im Ölbade wird diese Mischung dann zwei Stunden auf 120° erhitzt, wobei unter Schwarzfärbung und lebhafter Gasentwicklung Kohlensäure abgespalten und der Methylester verseift wird. In der zweiten Stunde hört die Reaktion allmählich auf und man lässt erkalten. Vorsichtig wird die kalte Lösung in Eiswasser gegossen und bei guter Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Aus dem stark gefärbten Gemisch isoliert man durch Wasserdampfdestillation das fischähnlich riechende Amin und führt es in die betreffenden Salze über.

Das salzsaure Hexylamin erhält man aus absolutem Alkohol in der Form weisser, sehr zerfliesslicher Blättchen mit dem Schmelzpunkt 213°. Man bekommt 84% Ausbeute an rohem und 66% an reinem Produkt. Die Differenz ist aber nicht allein auf Verunreinigungen zurückzuführen, sondern auch auf Verluste, die von der grossen Zerfliesslichkeit des Chlorhydrats herrühren. Denn schon an sich ist es in absolutem Alkohol leicht löslich, ausserdem zieht es selbst bei peinlichstem Arbeiten soviel Wasser aus der Luft an, dass eine ganz beträchtliche Menge in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Das schwefelsaure Amin ist im Gegensatze hierzu in absolutem Alkohol schwer löslich und kristallisiert in weissen, fächerförmig verwachsenen Nadeln, die bei 292° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Reinigung grösserer Mengen wird am besten ein Soxhlet-Extraktionsapparat angewendet. Man erhält so 70—72% Ausbeute an reinem Salz. Durch Verunreinigungen gehen nur wenige Gramme verloren.

Für die Analyse wurde das Zwischenprodukt der Amindarstellung mittels Vakuumdestillation gereinigt. Fast alles ging unter einem Druck von 31 mm bei 125—126° als eine farblose, wasserunlösliche und ölige Flüssigkeit über. Bei gewöhnlichem Druck destillierte der unangenehm riechende Körper unter Verfärbung und starkem Stossen bei etwa 225° als gelbliche schwachsaure Flüssigkeit.

I. 0,4331 g Subst. ergab. 0,9533 g $CO_2$ u. 0,4259 g $H_2O$
II. 0,2798 g „ „ 0,6164 g „ „ 0,2730 g „
III. 0,2738 g „ „ 23,3 ccm N bei 21° u. 718 mm
IV. 0,1255 g „ „ 10,4 ccm N „ 21° „ 718 mm

| Ber. auf $C_8H_{14}O_2N$: | Gef. I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| % C: 60,33 | 60,03 | 60,08 | — | — |
| % H: 10,76 | 11,00 | 10,91 | — | — |
| % N: 8,92 | — | — | 9,14 | 8,90 |

Somit entsteht wirklich Hexylkarbaminsäuremethylester $C_6H_{13}NHCOOCH_3$.

Eine Schwefelsäurebestimmung des Aminsulfats erwies, das wirklich Hexylaminsalz vorlag.

0,3772 g Substanz lieferten 0,2933 g $BaSO_4$
Ber. auf $C_6H_{15}N \cdot {}^1{}_2H_2SO_4$: 32,66% $H_2SO_4$;
Gef. 32,67% $H_2SO_4$.

## 2. Zersetzung des Nitrits in wässriger Lösung.

### a) Anwendung von salzsaurem Salz.

Die Zersetzung des salpetrigsauren n-Hexylamins beim Kochen der wässrigen Lösung wurde zwar schon von *Frentzel*[1]) vorgenommen, aber nur zu dem Zwecke, den n-Hexylalkohol zu gewinnen.

Da *Winkler* bei den niederen Homologen des n-Hexylamins keine Chlorprodukte gefunden hat, welche durch Anwendung salzsauren Salzes verursacht waren, ging ich zuerst ebenfalls vom salzsauren Salz aus.

Ausgangsmaterial: 40 g salzsaures Amin und 20 g Natriumnitrit gelöst in 250 g Wasser.

Zersetzungstemperatur:

| Ölbad | Kolbeninhalt | |
|---|---|---|
| 90° | 60° | Beginn der Zersetzung |
| 125° | 95° | Kondensation der ersten Öltropfen im Kühler |
| 135—140° | 100° | Zersetzungsmaximum. |

Bei 100°, gemessen im Kolben, wurde 9 Stunden erhitzt, bis die Gasentwicklung nur mehr sehr gering war.

Zur Sicherheit war an das obere Ende des Kühlers eine Bromflasche angeschaltet worden. Das Brom war nach Beendigung des Erhitzens äusserlich unverändert. Beim Lösen in Soda hinterblieb nur eine ganz geringe Menge Öl, das schwerer war, als Wasser.

[1]) Frentzel, B. 16 (1) 744.

Somit war Hexylen nicht in nachweisbaren Mengen durch den Kühler gegangen.

Als Zersetzungsprodukte konnten erwartet werden:
n-Hexylalkohol mit dem S. P. 155°,
Methylbutylkarbinol mit dem S. P. 136°
und n-Hexylen, dessen Siedepunkt bei etwa 67° liegt.[1])

Auf dem scharfriechenden Zersetzungsgemisch schwamm auffällig wenig braunes Öl. Davon wurden zunächst 50 ccm abdestilliert. Das Destillat enthielt wenig schwach gelbes Öl, das abgehoben und getrocknet wurde (A). Der wässrige Teil wurde mit Äther extrahiert und dann der im Zersetzungsgefäss zurückgebliebene Teil der Reaktionsprodukte einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das sich hiebei ergebende Destillat wurde ausgeäthert und mit der ersten Ätherlösung vereinigt (B). Der Rückstand der Destillation war eine gelbe Flüssigkeit mit wenig zähem Harz (C).

A.

Etwa gebildetes Hexylen befand sich voraussichtlich in dem zuerst übergehenden Öl. Die Gesamtmenge desselben destillierte zwischen 130 und 155°. Somit war hier kein Hexylen nachweisbar.

B.

Die mit geglühter Pottasche getrocknete Ätherlösung lieferte 11 g gelbliches Öl. Bei der Rektifizierung ging zunächst bis 130° nur ein geringer ätherischer Vorlauf über; von da ab bis 155° fast alles übrige. Bei letzterer Temperatur wurde die Destillation unterbrochen, weil sich weisse, basische Dämpfe entwickel-

[1]) Hecht, A. 172, 62.

ten. Als Rückstand hinterblieben geringe Mengen eines braunen alkalisch reagierenden Öls. Der Vorlauf absorbierte kein Brom, womit auch hier die Abwesenheit eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes bewiesen war.

Die Alkohole (A vereint mit B).

Die höheren Fraktionen der beiden Teile wurden vereinigt und zur schärferen Trocknung mit einigen kleinen Stücken Ätzkalk eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Destillation ergab zwei fast gleich grosse Fraktionen eines farblosen Öls, wovon

die erste von 135 bis 143°
die zweite von 143 bis 155°

siedete. Diese innerhalb 20 Graden liegende Siedetemperatur deutete auf das Auftreten der beiden erwarteten Alkohole hin.

Zum Nachweis des primären Alkohols als Säure und des sekundären als Keton oxydierte ich das Gemisch der Alkohole mit Natriumbichromat und Schwefelsäure und wendete soviel Oxydationsmittel an, dass zwei Atome Sauerstoff verfügbar waren. Es wurden also 3,3 g der von 135—143° siedenden niederen Fraktion mit 6,4 g in wenig Wasser gelöstem Natriumbichromat zusammengegeben, das Gemisch mit 9 g verdünnter Schwefelsäure versetzt und ein Stunde zu lebhaftem Sieden erhitzt. Dann wurde mit Soda neutralisiert und so lange Wasserdampf durchgetrieben, als noch Öl überging. Nachdem hierauf der Rückstand mit Schwefelsäure wieder angesäuert war, wurde er ebenfalls mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte.

Das erste (neutrale) Destillat wurde sodann mit reinem Äther extrahiert, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verjagt. Das hiebei erhaltene ketonartig riechende Öl (1 g) lieferte, mit 2 g konzentrierter Bisulfitlösung versetzt, beim Reiben mit dem Glasstabe einen festen Körper, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit Soda zersetzt wurde. Auf der alkalischen Lösung schwamm wenig eines angenehm riechenden Öles. Nach dem Ausäthern wurde es mit salzsaurem Semikarbazid und Kaliumacetat versetzt, doch konnte auf keine Weise daraus ein Semikarbazon erhalten werden.

Das zweite (saure) Destillat wurde mit Calciumkarbonat neutralisiert und nach dem Abfiltrieren eingedampft. Es hinterblieb 1,2 g weisser, blättriger, fast buttersäureartig riechender Körper, der kapronsaures, buttersaures und essigsaures Salz enthalten konnte. Beim Erwärmen seiner in der Kälte bereiteten konzentrierten wässrigen Lösung war keine Trübung durch Butyrat zu beobachten. Er wurde dann durch schrittweises Eindampfen und Abfiltrieren in der Kälte in drei Kristallfraktionen zerlegt, in welchen wiederum kein buttersaurer Kalk gefunden werden konnte. Die beiden ersten Fraktionen waren nach der Analyse reines Calciumkapronat.

I. 0,2592 g Substanz ergaben 0,0539 g CaO
II. 0,2055 g „ „ 0,0432 g „
Ber. auf $(C_6H_{11}O_2)_2 \cdot Ca$: 14,8% Ca; Gef. I. 14,86%
II. 15,03%

Dagegen wies der Calciumgehalt der letzten Fraktion auf eine Säure mit viel weniger Kohlenstoffgehalt hin.

III. 0,2134 g Substanz ergaben 0,0525 g CaO
Gef. 17,59% Ca

Letztere Prozentzahl steht gerade zwischen den beiden Werten für buttersauren und valeriansauren Kalk.

Ber. für $(C_4H_7O_2)_2 \cdot Ca$ : 18,6% Ca
Gefunden: 17,6% „
Ber. für $(C_5H_9O_2)_2 \cdot Ca$ : 16,5% „

Somit war durch die Oxydation der niederen Fraktion der Alkohole einwandfrei nur Hexylalkohol festgestellt.

Eine Analyse der höher siedenden Fraktion (S. P. 143—155°) lieferte etwas zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff, die vielleicht durch geringen Wassergehalt verursacht waren.

I. 0,3768 g Subst. ergab. 0,9680 g $CO_2$ u. 0,4651 g $H_2O$
II. 0,2241 g „ „ 0,5717 g „ „ 0,2769 g „

| Ber. für $C_6H_{14}O$ | | Gef. | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| % C | 70,52 | | 69,73 | 69,58 |
| % H | 13,81 | | 13,75 | 13,82 |

Daraufhin wurde der Rest beider Fraktionen vereinigt (5 g) und mit 0,5 g metallischem Calcium (elektrolytisch) 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei eine geringe Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Nach 24 Stunden wurde vom Calcium abgegossen und destilliert, wobei fast alles zwischen 140 und 150° überging. Eine Analyse gab fast die gleichen Resultate wie vorhin:

0,2973 g Subst. lief. 0,7558 g $CO_2$ u. 0,3625 g $H_2O$

| | Ber. | Gef. |
|---|---|---|
| % C | 70,52 | 69,34 |
| % H | 13,81 | 13,64 |

Die schwach alkalische Reaktion der Alkohole liess vermuten, dass vielleicht ein geringer Amingehalt Ursache der ungünstigen Analysenergebnisse war. Deshalb schüttelte ich die Substanz in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure durch. Nach dreimaligem Waschen mit Wasser und Trocknen siedete sie jetzt zwischen 145 und 150° und gab bei der Verbrennung fast das gleiche Resultat, wie zuerst.

0,2372 g Subst. lief. 0,6062 g $CO_2$ u. 0,2929 g $H_2O$

Gef. 69,71% C. und 13,82% H.

Schliesslich blieb nichts anderes übrig, als eine Verunreinigung durch Chlorsubstitutionsprodukte anzunehmen und tatsächlich zeigte eine Prüfung mit Natrium sowie die *Beilstein*'sche Chlorprobe deutlichen Chlorgehalt.

C. (vergl. S. 50)

Die im Zersetzungsgefäss zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom Harze abgegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung enthielt wenig alkalisches Öl, das ich nicht weiter untersuchte; es waren also bei der Wasserdampfdestillation kaum Produkte zurückgeblieben, die ätherlöslich gewesen wären.

Der wässrige Teil wurde dann bei 160° aus dem Ölbade zur Trockne destilliert und das schwach alkalische Destillat mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgezogen. Die saure Lösung hinterliess beim Abdampfen 1,3 g gelbliches Aminsalz von unscharfem Schmelzpunkt 214°. Die Ätherlösung enthielt 1,5 g von 135—155° siedendes, schwach gelbliches Öl, d. h. nachträglich entstandenen Alkohol.

Der Trockenrückstand endlich war eine leichtgelbe, kristallinische Masse und, bis auf geringe Spuren,

frei von organischen Körpern. Er wog 19,5 g, was nicht den Berechnungen entsprach.

Somit war bei der Anwendung von salzsaurem Salz in den Zersetzungsprodukten nur Hexylalkohol nachweisbar, den chlorhaltige Körper verunreinigten, die nicht davon getrennt werden konnten.

### b) Anwendung von schwefelsaurem Salz.

#### I. Versuch.

Ausgangsmaterial: 50 g schwefelsaures Amin und 23,02 g Natriumnitrit gelöst in Wasser.

Zersetzungstemperaturen: wie beim Versuch mit Chlorhydrat. Bei 100°, gemessen im Kolbeninnern, wurde 16 Stunden erhitzt, dann war eine Gasentwicklung kaum mehr zu beobachten.

Da bei der Zersetzung des salzsauren Salzes nur Spuren eines ungesättigten Körpers entstanden waren, hatte ich diesmal keine Bromflasche vorgeschaltet. Merkwürdigerweise trat während der Zersetzung ein flüchtiger, scharfriechender, Brom absorbierender Körper auf, der aber leider erst so spät bemerkt wurde, dass ein Teil verloren ging. Doch bestand Hoffnung, dass nicht alles durch den Kühler gerissen worden war.

Um das freie Amin zu binden, wurde nach dem Erkalten der Reaktionsmischung bis zur neutralen Reaktion verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Hiebei zeigte sich, dass noch unzersetztes Nitrit vorhanden war.

Dann wurde vom Zersetzungsprodukt so lange abdestilliert, als mit der wässrigen Flüssigkeit noch wesentliche Mengen Öl übergingen. Das auf dem

Destillat liegende durch Stickoxyde grün gefärbte Öl wurde abgehoben und mit 10 ccm Kalilauge (1 : 3) zur Verseifung der Salpetrigsäureester 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wieder abgehoben und getrocknet. Es waren 11,3 g (A.). Der wässrige Teil wurde zusammen mit dem Kolbenrückstand ausgeäthert, getrocknet und der Äther verjagt. Als Rückstand blieb ein braunes Öl, das ebenfalls mit 10 ccm Kalilauge (1 : 3) verseift wurde. Die Laugen beider Verseifungen ergaben nach dem Ausäthern 4,4 g braunes Produkt (B.). Nach allem blieb schliesslich von den Zersetzungsprodukten eine gelbe Flüssigkeit übrig (C.).

A.

Bei der Rektifizierung siedete eine kleine Fraktion von 70—125°, der weitaus grössere Teil aber ging von 125—165° über unter Hinterlassung eines kleinen, braunen alkalischen Rückstands. Bei abermaligem Destillieren lag der Siedepunkt der niedersten Fraktion zwischen 70 und 110°. Sie war eine farblose Flüssigkeit, wog etwa 0,3 g und hatte einen von den Alkoholen deutlich verschiedenen Geruch. Ausserdem absorbierte sie lebhaft Brom. Das angenehm riechende, farblose, flüssige Bromprodukt — 0,6 g — wurde zurückgestellt.

B. (Die Alkohole.)

Die bis jetzt erhaltenen höheren Fraktionen wurden vereinigt und fraktioniert. Der kleinere Teil ging zwischen 120 und 140° und ein etwas grösserer zwischen 140 und 170° über. Um deutlich bemerkbares Amin zu entfernen, wurden sie vereinigt und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt,

dann abgehoben, gewaschen und getrocknet. Erneute Destillation ergab dasselbe Ergebnis: 4 g siedeten von 120 bis 140° und 6 g von 145 bis 165°. Wieder waren die Fraktionen alkalisch und blieb eine geringe Menge braunen, alkalischen Rückstands. Bei der Analyse ging die niedere Fraktion verloren.

Die höhere Fraktion (S. P. 140—170°) wies viel zu niedrigen Kohlenstoffgehalt auf.

I. 0,3499 g Subst. lieferten 0,8879 g $CO_2$ u. 0,4383 g $H_2O$
II. 0,2199 g „ „ 0,5566 g „ „ 0,2781 g „

| Ber. auf $C_6H_{14}O$ | | Gef. | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| % | C 70,52 | | 69,21 | 69,03 |
| % | H 13,81 | | 14,01 | 14,15 |

Durch die sehr empfindliche Stickstoffprüfung mit Kalium liessen sich aber nicht einmal Spuren einer stickstoffhaltigen Substanz erkennen. Somit konnte die auf diesem Wege nicht nachweisbare Menge basischer Körper kaum die Reinheit des Alkohols beeinflusst haben, eher ein geringer Wassergehalt. Deshalb erhitzte ich den Körper mit 0,3 g metallischem Calcium (elektrolytisch) in einem gutgetrockneten Fraktionskölbchen auf 140 bis 150°. Vor die Öffnung des in einem kleinen Kühler steckenden Fraktionsrohres war ein Chlorcalciumrohr angebracht. Als nach 7 Stunden die ursprünglich lebhafte Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde direkt vom Calcium unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluss abdestilliert. Das zwischen 148 und 155° übergehende Destillat hatte jetzt höheren Kohlenstoffgehalt, war also tatsächlich vorher wasserhaltig gewesen.

I. 0,2038 g Subst. ergab. 0,5221 g $CO_2$ u. 0,2457 g $H_2O$
II. 0,2261 g „ „ 0,5792 g „ „ 0,2736 g „

| Ber. auf $C_6H_{14}O$ | | Gef. | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| % | C 70,52 | | 69,87 | 69,87 |
| % | H 13,81 | | 13,48 | 13,67 |

Zur weiteren Identifizierung schien das Phenylurethan des n-Hexylalkohols sehr geeignet, dessen Schmelzpunkt nach *L. Bouveault* und *G. Blanc* [1]) bei 42° liegt.

1 g Alkohol wurden mit 1,25 g Phenylisocyanat versetzt, wobei sich das Gemisch sehr stark erwärmte. Nach 12 Stunden war fast nichts auskristallisiert, doch war die ganze Masse sehr dickflüssig und löste sich leicht in Ligroïn. Nach Abfiltrieren des Diphenylharnstoffs wurde das Ligroïn wieder verdunsten gelassen. Als dann der Rückstand in eine Kältemischung gestellt war, schieden sich bei -15° gelbe Nadeln in Warzen aus. In Alkohol lösten sie sich sehr leicht und fielen aus der Lösung mit Wasser wieder als Öl aus, das aber in der Kälte zu Nadeln erstarrte. Nach zweimaligem Umkristallisieren blieben etwa 0,5 g weisse Nadeln vom F. P. 42°.

C.

Die Ausbeute an alkoholischen Produkten betrug nur 46,1 % der Theorie. Sie bewies, dass im Rückstand noch eine beträchtliche Menge organischer Produkte stecken müssten. Die saure Flüssigkeit schied nach dem Versetzen mit Natronlauge tatsächlich reichlich Öl aus, das mit Wasserdampf gereinigt und dann

[1]) L. Bouveault u. G. Blanc, C. r. de l'Acad. d. S. 138, 148—150.

zum kleineren Teil mit Salzsäure, zum grösseren mit Schwefelsäure eingedampft wurde. Das salzsaure Salz war aber nach dem Umkristallisieren sehr hygroskopisch und es gelang nicht, einen Schmelzpunkt zu erhalten, der mit dem des ursprünglichen Chlorhydrats übereinstimmte.

Das gereinigte schwefelsaure Salz bewies durch die Analysenergebnisse, dass unverbrauchtes n-Hexylamin vorlag:

I. 0,3668 g Substanz ergaben 0,2908 g $BaSO_4$
II. 0,5610 g „ „ 0,4372 g „

Ber. für $C_6H_{15}N \cdot {}^1/_2\, H_2SO_4$: 32,66 % $H_2SO_4$
Gef. I. 33,30
II. 32,74

Das Gewicht der zurückgewonnenen Salze entsprach 7 g freiem Amin, d. i. 21 % der angewandten Menge.

**II. Versuch.**

Da bei Verwendung der berechneten Menge Natriumnitrits 21 % des angewandten Amins unverbraucht blieben, war anzunehmen, dass die Reaktion mit einem Überschuss von Nitrit besser verlaufen würde.

Zum Auffangen des entweichenden Hexylens wurde diesmal wieder eine Bromflasche angeschaltet.

Ausgangsmaterial: 42 g schwefelsaures Amin und 24 g Natriumnitrit gelöst in Wasser (25 % Überschuss an Nitrit).

Zersetzungstemperaturen: wie beim Versuch mit Chlorhydrat.

Es wurde 16 Stunden auf 100° erhitzt (Temperatur im Kolben gemessen).

Bromid des entstandenen Hexylens.

Das von überschüssigem Brom befreite und mit Chlorcalcium getrocknete Bromid hatte einen süsslichen Geruch und wog 4 g. Mit ihm wurde das beim ersten Versuch erhaltene Bromid (0,6 g) vereinigt. (Vgl. S. 56.)

Da *Winkler* bei der Zersetzung des n-Butylaminnitrits zwei Butylene erhalten hatte, konnte hier

neben n-Hexylen $C_4H_9 \cdot CH = CH_2$

auch Methylpropylaethylen $C_3H_7 \cdot CH = CH \cdot CH_3$

entstanden sein.

Es erschien somit am günstigsten, die Charakterisierung des erhaltenen Hexylens nach der Methode *Eltekoffs*[1]) zu versuchen. Dementsprechend wurde das rohe Dibromid — 4,6 g — mit 80 ccm Wasser und 7 g Bleioxyd 5 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Im erkalteten Rohr waren grosse Mengen weisses Bleibromid abgeschieden. Der wässrige Inhalt roch scharf nach Methylbutylketon. Nach dem Ausäthern wurde sofort salzsaures Semikarbazid zu dem aus der ätherischen Lösung gewonnenen Öl gegeben und dazu Kaliumacetat in alkoholischer Lösung. Erhalten wurden nur wenige weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 122° lag. Nach *N. Zelinsky*[2]) ist dies der Schmelzpunkt des Methylbutylketonsemikarbazons.

Leider lässt sich aus diesem Ergebnis nicht mit Bestimmtheit schliessen, dass ursprünglich n-Hexylen allein vorlag. Methylbutylketon kann nämlich auf zweierlei Weise entstanden sein:

[1]) Eltekoff, B. 11, 990.
[2]) N. Zelinsky, C. 1908 (2) 1855.

1. aus n-Hexylenbromid nach den Gleichungen:

a) $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CH_2Br + PbO + H_2O$
$= C_4H_9 \cdot CHOH \cdot CH_2OH + PbBr_2$

b) $C_4H_9 \cdot CH\,OH \cdot CH_2\,OH - H_2O = C_4H_9 \cdot C(OH) = CH_2$
$= C_4H_9 \cdot CO \cdot CH_3$

2. aus Methylprophyläthylenbromid nach dem Schema:

a) $C_3H_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3 + PbO + H_2O$
$= C_3H_7 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3 + PbBr_2$

b) $C_3H_7 \cdot CH\,OH \cdot CH\,OH \cdot CH_3 - H_2O$
$= C_3H_7 \cdot CH = C(OH) \cdot CH_3$
$= C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$
$= C_4H_9 \cdot CO \cdot CH_3$

Ich musste mich deshalb darauf beschränken, die Bildung von Hexylen ganz allgemein festgestellt zu haben.

### Hexylen.

Vom alkalischen Reaktionsprodukt wurde abdestilliert, solange noch Öl in wesentlichen Mengen überging. Das auf dem Destillate schwimmende farblose Öl wurde abgehoben, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, weil es stark alkalisch reagierte, und getrocknet. Bei der Rektifizierung ging ein kleiner Teil davon zwischen 65 und 100° über. Nach abermaligem Fraktionieren siedete diese niedrige Fraktion fast vollständig (1 g) zwischen 63 und 66°. Dieser Siedepunkt war im Vergleich zu den Angaben *Hechts*[1]),

[1]) Hecht, A. 172, 62.

dessen Hexylen bei 67° siedet, etwas zu niedrig [1]). Nach der Analyse bestand das Produkt aus fast reinem Hexylen.

I. 0,1522 g Subst. ergab. 0,4692 g $CO_2$ u. 0,1948 g $H_2O$
II. 0,1654 g „ „ 0,5113 g „ „ 0,2084 g „

| Ber. auf $C_6H_{12}$: | | Gef. | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| % C | 85,62 | | 84,08 | 84,31 |
| % H | 14,38 | | 14.32 | 14,10 |

Die Hauptmenge des abgehobenen Öls siedete zwischen 100 und 160°, dann stiegen weisse, basische Dämpfe auf, worauf, wie immer, die Destillation unterbrochen wurde und wenig brauner Rückstand blieb.

Ferner wurde die wässrige Flüssigkeit, von der obiges Öl abgehoben war, sowie die im Zersetzungsgefäss zurückgebliebene wässrige Lösung ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet. Daraus liessen sich 4 g basisches Öl gewinnen, das mit dem zuerst erhaltenen Produkt (10,5 g) vereinigt wurde. Letzteres reagierte auch alkalisch (A). Die wässrigen ausgeätherten Teile enthielten unverbrauchtes Amin (B).

A.

Da sowohl der schon destillierte, als auch der nicht destillierte Teil dieser Produkte alkalisch reagierte, wurden sie mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Wasser gewaschen, sodann abgehoben und mit Pottasche getrocknet. Das so erhaltene neutrale, gelblich gefärbte Öl wurde über 0,4 g metallischem Calcium unter Feuchtigkeitsausschluss 7 Stunden auf 150° erhitzt und hierauf 8 Tage sich selbst überlassen.

[1]) vergl. aber: J. Welt, B. 30, 1493.
Klarfeld, M. 26, 83.

Dann wurde es direkt vom Calcium abdestilliert und gab zwei Fraktionen:

1. 143—149° (3 g)
2. 149—153° (5 g)

Wie immer blieb eine geringe Menge eines alkalisch reagierenden Rückstandes.

Schon früher hatte ich mir gedacht, dass die damals beobachteten niedrigen Siedepunkte der Alkohole nur von hartnäckig fest gehaltener Feuchtigkeit herrührten. Der jetzt viel höhere Anfangssiedepunkt bestätigte dies scheinbar und die Alkohole hätten für ganz rein gehalten werden können, wenn sie nicht schon wieder basisch gewesen wären. Eine mit ihnen angestellte Probe mit Kalium liess aber keine stickstoffhaltige Substanz erkennen. Nur als die kleinen Destillationsrückstände durch Ausäthern gesammelt und zusammen mit verdünnter Salzsäure abgedampft wurden, blieb ein ganz geringer fester Rückstand, der mit Lauge versetzt beim Erwärmen deutlich nach Hexylamin riechende Dämpfe von alkalischer Reaktion abgab. Es waren demnach nur Spuren von Base im Alkohol, die kaum den Siedepunkt und die Reinheit beeinträchtigten, was sich auch durch die folgenden Verbrennungen als richtig erwies.

I. Fraktion 143—149°.

0,1889 g Subst. ergab. 0,4857 g $CO_2$ u. 0,2296 g $H_2O$

II. Fraktion 149—153°

0,2731 g Subst. lieferten 0,7040 g $CO_2$ u. 0,3337 g $H_2O$

| Ber. auf $C_6H_{14}O$ | | Gef. | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| % C | 70,52 | | 70,13 | 70,30 |
| % H | 13,81 | | 13,60 | 13,67 |

Da beide Fraktionen die gleichen Prozentzahlen lieferten, liegt ziemlich sicher sowohl primärer als sekundärer Alkohol vor.

Für die Identifizierung der Alkohole wurden die Phenylurethane gewählt.

Urethan der Fraktion 143—149°.

Berechnete Mengen des Alkohols (1 g) und des Phenylisocyanats (1,25 g) wurden zusammen gegeben, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach zweitägigem Stehen war noch nichts erstarrt und auch bei — 15° schied sich kein fester Körper aus. Zur Zerstörung des Isocyanats wurde das Gemisch längere Zeit mit Wasser erhitzt und dann mit Äther extrahiert. Hiebei schied sich ein weisser Körper ab, der von der wässrigen und der ätherischen Flüssigkeit abfiltriert wurde. Bei Verdunsten des Äthers blieb eine dickflüssige, bräunliche Masse, die in der Kältemischung teilweise erstarrte. In Ligroin war der Körper leicht löslich, bis auf einige braune Flocken vom F. P. 190° (ca). Nach Verdunsten des Ligroins verhielt sich der dickflüssige Rückstand in der Kälte wieder wie vorhin. Jetzt wurde er in Alkohol gelöst und daraus mit Wasser wieder gefällt. Er fiel als braungelbes Oel aus, welches bei — 15° nach längerem Reiben mit dem Glasstabe zu einer festen Masse erstarrte. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfloss diese wieder zu einem dicken Oel und war weder nachdem sie wasserfrei gemacht worden, noch nach längerem Stehen im Vakuum zur bleibenden Erstarrung zu bringen. Nach einigen Wochen schieden sich tafelige, farblose Kristalle aus, die gesammelt, abgepresst und getrocknet wurden.

Sie schmolzen bei 43° und waren demnach Phenylurethan des primären Alkohols. Das nunmehr bleibende rotgelbe, dickflüssige Oel wog 0,7 g und wurde, da eine Reinigung bei der kleinen Menge unmöglich war, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

I. 0,2329 g Subst. lief. 14 ccm N bei 19,5° u. 721 mm
II. 0,2899 g „ „ 17,4 „ N „ 20,5° „ 723 „

| Ber. auf $C_{13}H_{19}O_2N$ | Gef. | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| % N 6,33 | 6,53 | 6,36 |

Somit entsteht aus der niederen Fraktion ein Urethan, das sich ganz anders verhält, als wie das Urethan des primären Alkohols. Seinem Stickstoffgehalt nach ist es aber dennoch das Urethan eines Hexylalkohols.

### Urethan der Fraktion 149—153°.

Das Gemisch von 1 g Alkohol und der entsprechenden Menge Isocyanat war nach 24 Stunden noch flüssig, erstarrte jedoch bei — 15° vollständig zu einer festen, gelben Masse. Auf dem Tonteller abgepresst, wurde der Körper zweimal aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkristallisiert und gab 0,8 g weisse Nadeln vom F. P. 43°.

I. 0,1821 g Subst. lief. 10,8 ccm N bei 18,5° u. 717 mm
II. 0,2344 g „ „ 14 ccm N „ 20° u. 718 mm

| Ber. auf $C_{13}H_{19}O_2N$ | Gef. | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| % N 6,33 | 6,43 | 6,44 |

Die höhere Fraktion gibt also ausschliesslich das Urethan des primären Alkohols.

Urethan des Methylbutylkarbinols, S. P. 135—138°.

Das Phenylurethan des sekundären Alkohols $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$ war noch nicht dargestellt und, da sich die Urethane der beiden Alkoholfraktionen so verschieden verhielten, war es nötig, auch dieses Urethan kennen zu lernen. Zuerst erfolgte die Darstellung des Alkohols.

10 g Methylbutylketon wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und 10 g Natrium in Stücken allmählich durch den Kühler zugegeben. Nachdem alles Natrium sich gelöst hatte, wurde erkalten gelassen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und sofort Wasserdampf durch die rote alkalische Flüssigkeit getrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mit Pottasche getrocknet. Nach Verjagen des Äthers gelang es durch sorgfältiges Fraktionieren die Reaktionsprodukte von der grossen Menge Äthylalkohol zu trennen und es blieben 4 g eines von 130—139° siedenden farblosen und wasserunlöslichen Öls. Sein Geruch erinnerte an Pfefferminz. Da *Erlenmeyer*[1]) als Siedepunkt dieses Alkohols 136° angab, wurde zur Darstellung des Phenylurethans nur das von 135—138° übergehende Produkt — etwa 2 g — aufgefangen. Die Gesamtausbeute betrug 39,22% der Theorie.

Ich schritt nun zur Darstellung des Phenylurethans. 2 g Karbinol vom S. P. 135—138° wurden mit der berechneten Menge Isocyanats versetzt, wobei sich

[1]) Erlenmeyer, A. 135, 139.

das Gemisch lebhaft erwärmte. Nach 14 Tagen war noch nichts ausgeschieden. Auch bei —20° trat keine Erstarrung ein, nur konnte man bemerken, dass das an sich dicke, leicht gefärbte Oel hiebei fast zähflüssig wurde. Beim Lösen in Äther schied sich Diphenylharnstoff aus, von dem abfiltriert wurde. Nach Verdunsten des Äthers wurde versucht, durch Umlösen aus Alkohol eine Reinigung des Körpers zu erzielen, doch fiel er hiebei durch Wasser wieder genau so gefärbt aus, wie er vorher war, und war auch bei —20° wiederum nicht zum Erstarren zu bringen. Er wurde dann wieder ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,4992 g Subst. lief. 29 ccm N bei 19° u. 719 mm

II. 0,3925 g Subst. ergab. 23,6 ccm N bei 20° u. 721 mm

III. 0,3346 g „ „ 0,8645 g $CO_2$ u. 0,2333 g $H_2O$

| Ber. auf $C_{13}H_{19}O_2N$ | | Gef. | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| % C | 70,54 | | — | — | 70,46 |
| % H | 8,65 | | — | — | 7,8 |
| % N | 6,33 | | 6,31 | 6,51 | — |

Somit liegt hier reines Urethan des Methylbutylkarbinols vor.

Das Phenylurethan des primären Alkohols ist fest und das des sekundären ist flüssig. Die höhere Fraktion der Alkohole von der Zersetzung des n-Hexylamins liefert nur festes, die niedere aber ein zum grössten Teil flüssiges Urethan, in dem sich einige Kristalle des festen ausscheiden. Die Urethane stimmen in ihren Analysenergebnissen befriedigend überein.

Daraus folgt, dass in der niederen Fraktion sekundärer Alkohol neben wenig primärem und in der höheren nur primärer Alkohol enthalten ist.

B. (vgl. S. 62).

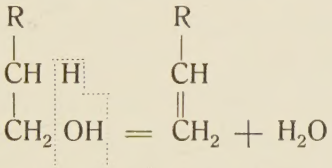
In der wässrigen gelben Lösung fand sich beim Versetzen mit starker Natronlauge reichlich nach Hexylamin riechendes Oel. Bei der Reinigung mit Wasserdampf ging es leider verloren, doch war schon früher festgestellt worden, dass es sich hiebei nur um unverbrauchtes Amin handelt.

Aus n-Hexylamin erhält man somit bei der Zersetzung des Nitrits, wenn man schwefelsaures Salz anwendet, hauptsächlich n-Hexylalkohol und in geringer Menge Methylbutylkarbinol und Hexylen. Ausserdem bleibt trotz eines Überschusses von Natriumnitrit ein grosser Teil des angewandten Amins und auch ein Teil der salpetrigen Säure unverbraucht. Ferner entstehen geringe Mengen unbekannter Zersetzungsprodukte, die erst in der Hitze Amin abspalten und auf diese Weise die basische Reaktion der Alkohole verursachen. Die Ausbeute an rohem Alkohol beträgt ca. 50% der Theorie.

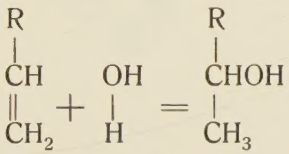
Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen bestätigen im allgemeinen vollständig den von *Winkler* formulierten Satz:

Aus dem Aminnitrit bildet sich unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser der entsprechende Alkohol:

Aus diesem wird hierauf teilweise unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes Wasser abgespalten:



An den Kohlenwasserstoff wird dann wieder Wasser zum Teil so angelagert, dass dadurch ein Alkohol entsteht, der das Hydroxyl am nächstgelegenen, weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom trägt.



Es lassen sich jedoch folgende wichtigen Unterschiede feststellen:

1. Die niederen Amine vom Typus

$$R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

— nur von solchen ist hier die Rede — geben bei

der Zersetzung ihrer salpetrigsauren Salze als Hauptprodukt immer sekundären Alkohol. Demgegenüber tritt der primäre Alkohol stets in kleineren Mengen auf. Ausserdem bildet sich in beträchtlichen Mengen, die zwischen $^1/_6$ und der Hälfte des Gesamtgewichts der Alkohole schwanken, ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Dagegen ist bei der Zersetzung des Phenyläthylamin- und Hexylaminnitrits das Hauptprodukt immer primärer Alkohol, sekundärer Alkohol und ungesättigter Kohlenwasserstoff entstehen nur in sehr geringen Mengen.

2. Bei den niederen Homologen konnten Nebenprodukte nicht beobachtet werden, beim Phenyläthylamin und Hexylamin wurde dagegen gefunden, dass die Anwendung salzsaurer Salze als Ausgangsmaterial die Bildung kleiner Mengen unbekannter chlorhaltiger Substitutionsprodukte zur Folge hat.